



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
Fundação Instituída nos termos da Lei nº 5.152, de 21/10/1966 – São Luís - Maranhão.

**CURSO DE LICENCIATURA EM CIÊNCIAS NATURAIS- QUÍMICA**  
- Campus São Bernardo -

---

**ANDRE DA SILVA PORTELA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DA  
CROMITA DE NÍQUEL PREPARADA PELO MÉTODO CO-  
PRECIPITAÇÃO**

**SÃO BERNARDO - MA**  
**2021**

ANDRE DA SILVA PORTELA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DA CROMITA DE NÍQUEL PREPARADA PELO MÉTODO CO-PRECIPITAÇÃO**

Monografia apresentada ao curso de licenciatura em Ciências Naturais com habilitação em Química da Universidade Federal do Maranhão, campus São Bernardo, pelo discente: Andre da Silva Portela afim de adquirir o grau de licenciado em Ciências Naturais / Química.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Targino Gurgel

SÃO BERNARDO – MA  
2021

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

da Silva Portela, Andre.

Síntese e caracterização de nanopartículas da cromita de níquel preparada pelo método de co-precipitação / Andre da Silva Portela. - 2021.

51 f.

Orientador(a): Thiago Targino Gurgel.

Monografia (Graduação) - Curso de Ciências Naturais - Química, Universidade Federal do Maranhão, São Bernardo, Maranhão, 2021.

1. Caracterização estrutural. 2. Co-precipitação. 3. Cromita de Níquel. 4. Espinélios. 5. Nanopartículas. I. Targino Gurgel, Thiago. II. Título.

ANDRE DA SILVA PORTELA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DA CROMITA DE NÍQUEL PREPARADA PELO MÉTODO CO-PRECIPITAÇÃO**

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Ciências Naturais com habilitação em Química da Universidade Federal do Maranhão, campus São Bernardo, afim de adquirir o grau de licenciado em Ciências Naturais / Química.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Targino Gurgel

Aprovado em: \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Thiago Targino Gurgel  
Doutor em Física  
Universidade Federal do Maranhão - UFMA – Campus São Bernardo

---

Prof. Dr. Josberg Silva Rodrigues  
Mestre em Física  
Universidade Federal do Maranhão – UFMA – Campus São Bernardo

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Vilma Bragas de Oliveira  
Doutora em Produção Vegetal  
Universidade Federal do Maranhão – UFMA – Campus São Bernardo

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, a minha mãe e à minha família, por acreditar em mim sempre! O amor que vocês têm por mim é o que me estimula a lutar e vencer todos os dias!

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, a Deus, que fez com que meus objetivos fossem alcançados, durante todos os meus anos de estudos.

Dedico esse trabalho a minha família, razão de minha existência, a minha mãe pelo apoio, aos meus amigos que fiz a decorrer da minha infância.

Aos amigos que conquistei na universidade, especialmente: Wellyda, Leonne, Gustavo, Sarah, Luiza e todos da turma 2016/2 do curso de licenciatura em Ciências Naturais / Química, que sempre estiveram ao meu lado, pela amizade incondicional e pelo apoio demonstrado ao longo de todo o período de tempo em que me dediquei a este trabalho.

Agradeço ao meu orientador professor Thiago Targino Gurgel, pela paciência e grande ensinamentos, no qual o tema da monografia surgiu a partir do projeto “Física de Materiais e Matéria condensada, e agradeço aos colegas de projeto: Marcelo e Francisco Crispim e todos os integrantes do grupo GPEF.

Agradeço a Rayanne Mendes, pelo companheirismo e pelas motivações, no qual foi fundamental no desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço Especialmente as professoras Edilene Reis e Vilma Bragas de Oliveira, no qual ajudaram em conselhos para realizar boas apresentações em trabalhos, e pela paciência com a qual guiaram o meu aprendizado.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

“Mas, sejam fortes e não desanimem, pois o trabalho de vocês será recompensado”.

2 Crônicas 15:7

## RESUMO

Atualmente, o estudo de materiais com dimensões nanométricas tem atraído considerável atenção, principalmente devido ao seu forte potencial para aplicações tecnológicas. Neste trabalho nós estudamos as características estruturais de nanopartículas da Cromita de Níquel obtida pelo método de co-precipitação. Para tais estudos foram aplicadas técnicas de caracterização estruturais. A cromita é um óxido complexo com estrutura espinélio que compreendem uma família de materiais que apresentam uma ampla gama de propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas por meio da variação de cátions em sítios de coordenadas tetraédricas e octaédricas. A cromita de níquel foi preparada pelo método de co-precipitação, e calcinada a 1000 °C por 8h em frequência de 20 (Rpm) em um forno com sistema giratório. Os materiais foram caracterizados em detalhes por difração de raios-X, Refinamento de Rietveld e fluorescência de raios-X, confirmamos a fase espúria de nossa amostra. Os resultados mostraram que a  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  possui uma estrutura cristalina cúbica centrada, com parâmetro  $a=b=c=8,316\text{Å}$ , pertencente ao grupo espacial  $Fd3mS$ , volume da célula  $575,1\text{ Å}^3$ , com o auxílio da equação de Scherer, foi possível estimar o tamanho médio das partículas de 51 nm. A cromita espinélio foi produzida na UFMA - Campus São Bernardo, no Grupo de Pesquisa e Ensino de Física (GPEF), sendo as primeiras nanopartículas produzidas no Campus. A amostra  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  apresentou resultados estruturais condizentes com a literatura.

**Palavras-Chaves:** Cromita de níquel. Co-precipitação. Espinélios. Caracterização estrutural.

## ABSTRACT

Currently, the study of materials with nanometric dimensions has attracted considerable attention, mainly due to its strong potential for technological applications. In this work we study the structural characteristics of nanoparticles of Nickel Chromite obtained by the coprecipitation method. For such studies, structural characterization techniques were applied. Chromite is a complex oxide with spinel structure that comprises a family of materials that present a wide range of electronic, magnetic and optical properties through the variation of cations in sites of tetrahedral and octahedral coordinates. Nickel chromite was prepared by the co-precipitation method, and calcined at 1000 °C for 8h at a frequency of 20 (Rpm) in an oven with a rotary system. The materials were characterized in detail by X-ray diffraction, Rietveld refinement in which he obtained structural information from the sample, and X-ray fluorescence in which he identified the presence of the elements chromium and nickel in the sample, and we confirmed the absence of contamination. The results showed that nickel chromite produced a centered cubic structure, parameter  $a = b = c = 8.316\text{\AA}$ , belonging to the spatial group  $Fd3mS$ , structure, cell volume  $575.1\text{\AA}^3$ , with the aid of the Scherer equation, it was possible to estimate the average particle size of 51 nm. The spinel chromite was produced at UFMA - Campus São Bernardo, in the Physics Research and Teaching Group (GPEF), the first nanoparticles being produced at the Campus. The  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  sample showed structural results consistent with the literature.

**Keywords:** Nickel chromite. Co-precipitation. Spinel. Structural characterization.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

$\theta$	Ângulo
$\lambda$	Comprimento de Onda
Al	Alumnio
Cr	Cromo
DRX	Difraco de Raio X
Fe	Ferro
FWHM	Largura à meia altura
FRX	Fluorescência de Raio X
$H_0$	Campo aplicado
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
NP(s)	Nanopartícula (s)
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
Ni	Níquel
$NiCr_2O_4$	Cromita de Níquel
nm	Nanmetro
O	Oxignio
PPMS	Physical Property Measurement System
RPM	Rotaes por minuto
Si	Silício
$T_{am}$	Tamanho médio

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura espinélica da cromita de níquel.....	16
Figura 2 - Orientação dos spins antiferromagnéticos .....	19
Figura 3 - Orientação dos spins diamagnéticos .....	20
Figura 4 - Orientação dos spins ferromagnéticos .....	21
Figura 5 - Orientação dos spins ferrimagnéticos .....	23
Figura 6 - Orientação dos spins paramagnéticos .....	24
Figura 7 - Wilhelm Conrad Roentgen, físico que estudou primeiramente os Raios X .....	25
Figura 8 - Figura ilustrativa do experimento do físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen ....	25
Figura 9 - Ossos da mão de sua esposa Bertha com dois anéis no dedo médio .....	25
Figura 10 - Produção de Raios X a nível atômico .....	26
Figura 11 - Experimento de Laue irradiando um cristal estacionário com um feixe de raios x .....	28
Figura 12 - Estrutura cubica de NaCl, mostrando os íons de sódio e cloro destacadas .....	28
Figura 13 -Interferência entre raios a nível planar .....	29
Figura 14 - Fluxograma do método de co-precipitação da Cromita de Níquel .....	37
Figura 15 - Agitador magnético usado para a homogeneização das soluções.....	38
Figura 16 - Fitas de tornassol e tabela de comparação utilizada para a medição do pH .....	39
Figura 17 - Centrifuga de bancada .....	40
Figura 18 - Estufa utilizada para a calcinação da solução de cromita de níquel .....	40
Figura 19 - Placa de Petri com a amostra solida da cromita de níquel.....	41
Figura 20 - Eppendof contendo a cromita de níquel em pó.....	41
Figura 21 - Forno utilizado na calcinação da amostra.....	42
Figura 22 – Efeito de alargamento da reflexão de Bragg (a)Caso Real do padrão de alargamento em razão da diminuição do tamanho dos cristalitos. (b) Caso ideal para o esquema de uma reflexão de Bragg.....	43
Figura 23 - Informações obtidas pelo Difrátômetro de Raio X e Refinamento de Rietveld ....	43
Figura 24 - A estrutura cristalina de $NiCr_2O_4$ ( $X= Ni^{2+}$ , $Y= Cr^{3+}$ ) $Ni^{2+}$ no espaço entre tetraedro, $Cr^{3+}$ na lacuna do octaedro.....	44

## LISTA DE GRÁFICOS E TABELAS

Tabela 1 - pH da solução em função de NaOH adicionado.....	39
Tabela 2 - Valores das propriedades obtidas da cromita de níquel .....	44
Tabela 3 - Valores obtidos para a qualidade dos dados obtido pelo refinamento Rietveld.....	44
Tabela 4 - Valores da largura a meia altura de cada pico.....	45
Gráfico 1 – Porcentagens em massa para os elementos presentes na amostra obtidos por FRX .....	46
Tabela 5 - Resultado da formula real da cromita obtida através dos resultados da Fluorescência de Raio X .....	46

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>14</b>
2.1 Objetivo geral .....	14
2.2 Objetivos específicos.....	14
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>15</b>
3.1 Nanomateriais e suas características.....	15
3.2 Cromitas.....	15
3.3 Propriedades magnéticas da matéria.....	17
3.4 Fases magnéticas .....	18
3.4.1 Antiferromagnetismo .....	18
3.3.2 Diamagnetismo .....	19
3.3.3 Ferromagnetismo .....	20
3.3.4 Ferrimagnetismo.....	23
3.3.5 Paramagnetismo.....	24
3.4 Difração de Raio X.....	24
3.4.1 Notas históricas.....	24
3.4.2 Produção de Raios X .....	26
3.5.1 Método de Von Laue.....	27
3.5.2 Lei de Bragg .....	28
3.6 Fluorescência de Raio X (FRX) .....	29
3.7 Método de Rietveld .....	31
3.8 Determinação do tamanho da partícula por intermédio do programa DWBS.....	34
<b>4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>37</b>
4.1 Síntese de nanopartículas pelo método de co-precipitação .....	37
4.1.1 Preparação das amostras .....	37
4.2 Lavagem e calcinação.....	39
4.2.1 Lavagem .....	39
4.2.2 Calcinação .....	41
4.3 Caracterização .....	42
<b>5 RESULTADOS.....</b>	<b>43</b>
5.1 Difratogramas .....	43

5.2 Difração de Raio X e refinamento de Rietveld.....	43
5.3 Florescência de Raio X.....	46
<b>6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>47</b>
6.1 Conclusões.....	47
6.2 Perspectivas .....	48
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>49</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente os estudos de matérias está a cada dia sendo mais aprimoradas com novas técnicas avançadas. Esse crescimento tem uma boa contribuição proveniente de técnicas de sínteses e manipulação em escalas nanométricas sendo que na parte química, os métodos de síntese vêm sendo desenvolvidos na obtenção de nanopartículas e sendo sistematizada sua distribuição com forma controlada.

Na sintetização das nanopartículas vários métodos são utilizados para sua preparação, como a co-precipitação, síntese hidrotérmica, micro-emulsão, sol-gel, descarga de fásca, síntese de modelo, síntese biológica, entre outros. Já no caso das nanopartículas desenvolvida neste trabalho foi utilizado a co-precipitação, sendo uma maneira mais fácil, e de baixo custo, utilizando o hidróxido de sódio como agente titulante (COUTO, G.G. ,2006).

O processo de síntese no qual se usa a co-precipitação, incide na adição de um soluto precipitante possuindo íons hidroxila, de forma que o pH extrapole o limite de solubilidade dos hidróxidos referentes aos cátions em solução. A co-precipitação destaca várias vantagens, como a utilização de equipamentos de baixo custo na preparação da amostra, fornece nanopartículas com faixa de tamanhos entre 5 a 180 nm, é um método simples que não carece de fases de tratamento térmico, secos e fáceis de manusear (GURGEL, 2012).

O grande deslumbre acerca do interesse que os materiais nanoestruturados despertam nos pesquisadores, podem ser atribuídos ao fato de que esses materiais, apresentam propriedades físicas, químicas e estruturais diferentes das encontradas nos materiais volumares das espécies das quais eles são derivados. São considerados nanomateriais, aqueles que obtiverem como dimensão igual ou menor que 100 nm (COUTO, G.G. ,2006).

Na cristalografia a cromita é um óxido tendo como estrutura do tipo normal significativa com aplicações potenciais nos campos que vão desde a física aplicada, ciências dos materiais, à geofísica. As propriedades físicas e catalíticas dos espinélios são influenciadas pela natureza e pelo estado oxidativo dos íons de metal de transição e também por sua distribuição na estrutura espinélica (SAMPAIO et al,2008).

No presente estudo, a cromita de níquel foi sintetizada a partir de uma solução aquosa contendo nitrato de níquel, nitrato de cromo, hidróxido de sódio e água destilada seguida de secagem, moagem e calcinação. As características dos produtos finais foram estudadas com algumas técnicas como Difração de Raio X, Fluorescência de Raio X, Refinamento de Rietveld, para verificar, composição, estrutura, tamanho de partícula e parâmetro das nanopartículas de cromita de níquel ( $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ).

A cromita de níquel é identificada como um material catalítico promissor para uma série de processos industriais. Uma vez que a obtenção de alta área de superfície é muito desejada para esta importante aplicação, a síntese de partículas nanométricas de níquel cromita tem atraído considerável atenção e esforços de pesquisa (BAKAR, S.A.; et. Al.,2014).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

- ✚ Sintetizar a nanopartícula pelo método de co-precipitação e realizar a caracterização estrutural

### **2.2 Objetivos específicos**

- ✚ Caracterizar a cromita por Difração de Raio X;
- ✚ Obter resultados estruturais utilizando o método de Rietveld;
- ✚ Caracterizar por Fluorescência de Raio X.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Nanomateriais e suas características

O estudo de nanomateriais ganha grande importância, em 1959, após a palestra de Richard Feynman na Sociedade Americana de Física no Instituto de Tecnologia da Califórnia, sendo o início histórico no desenvolvimento da nanotecnologia, no qual o mesmo supôs sobre a possível manipulação da matéria em escala atômica (COUTO, G. G. ,2006).

Na década de 80 com a inversão do microscópio de efeito túnel no qual esse instrumento permitia obter imagens de átomos e moléculas, com essas descobertas os estudos de nanomateriais ganhou grande importância significativa no final do século XX, abrindo caminho a uma nova revolução tecnológica para o século XXI, a nanotecnologia, extrapolando os limites da indústria rapidamente, trazendo consigo promessas de uma verdadeira revolução, alimentando a imaginação da indústria da ficção científica. Os nanomateriais são sistemas nos quais a matéria está em dimensões entre aquelas do átomo e o sólido estendido, com dimensão na nanométrica, entre 1 e 100 nm (ERSCHING, K.,2009).

Estas descobertas científicas de materiais com novas propriedades, com possibilidades de aumentar a durabilidade e evitar corrosões, podem ser preparados com técnicas simples, no qual essa preparação pode ser feita com materiais de baixo custo, possibilitando várias pesquisas nos dias atuais e os equipamentos melhorando ainda mais sua performance de análise e possibilitando uma vasta gama de informações sobre o material.

#### 3.2 Cromitas

O elemento cromo foi descoberto por Nicolas Louis Valquelin em 1797 na Sibéria, e isolado em 1798 através de aquecimento assim reduzindo para óxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ), quando o mesmo estudava cromato de Chumbo ( $\text{PbCrO}_4$ ), que é encontrado facilmente na Rússia, sendo assim o sétimo metal mais abundante no planeta Terra. O nome do elemento cromo vem do grego, Kchroma, que significa cor, devido à intensa pigmentação dos seus compostos que variam a partir do seu estado de oxidação, essas cores podem ser observadas em algumas pedras preciosas, como rubi, esmeralda entre outros (ROCHA, J. C., 1983).

A utilização do cromo, somente foi utilizado de forma intensa nas indústrias metalúrgicas no século XX, devido aos vários estudos realizados ao longo do tempo, desde sua

descoberta. Sendo que esse elemento químico é bastante usado para aumentar a durabilidade do material contra corrosões e proporcionar um melhor acabamento na estrutura do objeto.

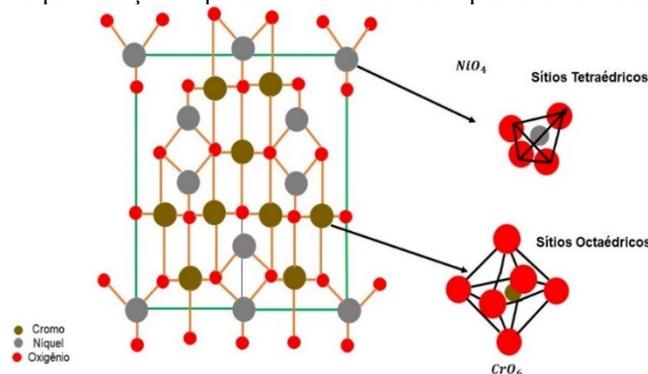
Segundo SAMPAIO et. al (2008, pág. 405):

Sob o aspecto cristalográfico, a cromita é um óxido com a estrutura dos espinélios, cuja forma geral apresenta-se como  $XY_2O_4$ , onde os quatros átomos de oxigênio estão associados aos cátions X e Y. Na estrutura cristalina do espinélio, o elemento representado por X pode ser: Fe, Mg, Mn, Ni ou Zn. Os elementos representados por Y, podem ser Al, Cr e Fe.

Sendo que a formula geral de composição  $XY_2O_4$ , onde X é um cátion divalente e Y é um cátion trivalente. No estudo das cromitas o elemento principal é o cromo, alumínio é o elemento básico dos espinélios e o ferro é o elemento principal da magnetita, sendo as series citadas, os elementos substituintes de Y. A cromita que foi sintetizada nesse trabalho é a cromita de Níquel com formula molecular  $NiCr_2O_4$ , no qual o elemento X foi substituído pelo níquel e o elemento Y foi substituído por cromo conforme a equação 1:



**Figura 1** - Representação esquemática da estrutura espinélica da cromita de níquel



Fonte: Autoria Própria (2021)

A estrutura do espinélio normalmente os íons Y e X irão se envolver em sítios octaédricos e tetraédricos, sendo que os espinélio inverso, metade dos íons X irão entrar em organização quadrupla e todos os íons Y irão migrar para os sítios octaédricos. Na Figura 1 vemos a representação do espinélio da cromita de níquel no qual os íons de  $Cr^{3+}$  (marrom) e íons  $Ni^{2+}$  (cinza) estão localizados em uma rede pirocloro e diamante, respectivamente. Os íons de oxigênio (esferas vermelhas) formam um envoltório octaédrico ao redor dos íons de  $Cr \leftrightarrow Cr^{3+}$ . Enquanto os íons  $Ni^{2+}$  estão engaiolados em tetraedros com oxigênios nos vértices (BAKAR, S.A.; et.al, 2014).

### 3.3 Propriedades magnéticas da matéria

Assim como todos os materiais, a matéria também possui propriedades próprias, uma delas é o magnetismo, que variam de acordo com o tipo de material presente na sua composição, por exemplo, grande parte do material constituinte do corpo humano não é magnético, enquanto em objetos sólidos de metal, todo o corpo possui propriedades magnéticas.

As propriedades magnéticas da matéria são observadas desde muito tempo, entretanto, não existiam explicações com o fenômeno observado, esses fenômenos em sua grande maioria eram os de atração ou repulsão. Hoje sabe-se que esses fenômenos são causados pela presença de um campo magnético nos materiais, sendo que alguns não necessitam da passagem de corrente elétrica para gerar o campo magnético (CARVALHO, R.C.F,2016, p.01-02).

Um campo magnético constante é composto por cargas que se movem a velocidade constante, possuindo sempre dois polos, ou seja, dipolar, e as correntes produzidas pelo campo magnético no interior de um ímã ajudam a definir qual a intensidade do campo. Através do campo magnético é possível verificar as propriedades magnéticas da matéria, sendo caracterizado pela susceptibilidade,  $\chi$ , conforme a equação 2.

$$M = \chi \cdot H_0 \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que:

$M$  = Magnetização ou momento magnético por unidade de volume

$H_0$  = Campo aplicado

$\chi$  = É uma função que relaciona o campo aplicado com a temperatura

O magnetismo dos materiais tem princípios na eletrostática, na partícula elementar do átomo, o elétron, contribuindo assim com dois termos de momento dipolo magnético, sendo estes o orbital o spin. Em relação aos elétrons, sabe-se que eles formam as ligações químicas, podendo formar ligações covalentes, iônicas e metálicas, através dessas ligações são constituídos os materiais e as substâncias (ERSCHING, K.,2009).

Para formar uma ligação química, o átomo precisa obedecer a regra do octeto, isto é, possuir 8 elétrons na sua camada de valência (última camada da eletrosfera), por exemplo, os elementos químicos sódio e cloro formam o cloreto de sódio, o sódio possui apenas 1 elétron na sua camada de valência, enquanto o cloro possui apenas 7, o sódio perde seu elétron para o

cloro formando assim o cloreto de sódio e deixando ambos com 8 elétrons na camada de valência, obedecendo a regra do octeto.

Esses elementos químicos que possuem números de elétrons diferente de 8 na sua camada de valência, tendem a ser sistemas relevantes no magnetismo, pois os mesmos possuem uma forte interação eletrostática. Sabe-se que o orbital e o spin são componentes dos elétrons, e, no caso de uma contribuição de ambos, os momentos magnéticos dos átomos são relacionados com os momentos angulares dos elétrons desemparelhados.

Quando se fala de orbital, deve-se levar em consideração o número quântico principal,  $n$ , este número é relacionado com a energia presente no orbital e também com o tamanho da orbita eletrônica, por exemplo, quanto maior for o valor do número quântico,  $n$ , maior será a distância dos elétrons da camada de valência ao núcleo, possuindo como principal consequência o aumento de energia do orbital.

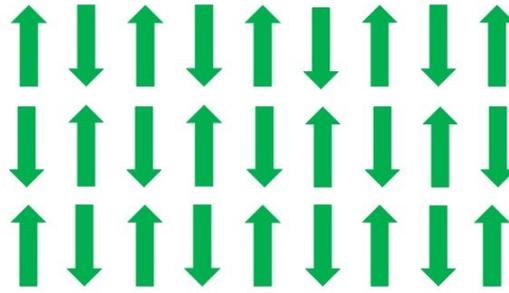
Além do número quântico principal, também existem outros, como o número quântico secundário, que divide os orbitais em subcamadas, ou orbitais menores, e também consegue descrever o momento angular. Um outro número é o número quântico magnético, que indica os orbitais em cada camada, além de descrever como os orbitais estão orientados. O último dos números quânticos é o número quântico de spin, que segundo Gurgel (2016), este, descreve a componente do spin do elétron ao longo da direção.

### **3.4 Fases magnéticas**

As fases magnéticas são classificadas de acordo com a origem microscópica de sua magnetização. Sendo assim classificado em Antiferromagnetismo, Diamagnetismo, Ferromagnetismo, Paramagnetismo, entre outros.

#### **3.4.1 Antiferromagnetismo**

Os materiais antiferromagnéticos são semelhantes aos materiais ferromagnéticos, no sentido de que seu magnetismo também surge do fenômeno cooperativo que forma domínios, mas com uma diferença distinta. Esta forma de magnetismo é melhor compreendida imaginando um material com dois cátions que possuem momentos magnéticos semelhantes, mas com seus momentos antiparalelos um ao outro, como mostrado na Figura 2 (HOLANDA et al., 2020).

**Figura 2** - Orientação dos spins antiferromagnéticos

Fonte: Autoria Própria (2020)

Isso resulta em um momento magnético líquido de zero e quando um campo magnético externo é aplicado, o material se comporta de maneira semelhante aos materiais paramagnéticos. Materiais antiferromagnéticos podem ser distinguidos de materiais paramagnéticos em que o valor do campo aumenta com a temperatura, enquanto diminui em valor conforme a temperatura aumenta no paramagnetismo (HOLANDA et al., 2020).

Porém, quando a temperatura é elevada além de uma determinada temperatura para os materiais antiferromagnéticos, chamada de temperatura de Néel, a agitação térmica supera os efeitos da interação e a susceptibilidade varia com a temperatura muito semelhante aos materiais paramagnéticos. Para materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, o aumento da temperatura resultou no aumento dos movimentos térmicos atômicos que podem neutralizar as forças de acoplamento entre os momentos de dipolo atômico adjacentes, causando alguma aleatorizada dos alinhamentos de dipolo.

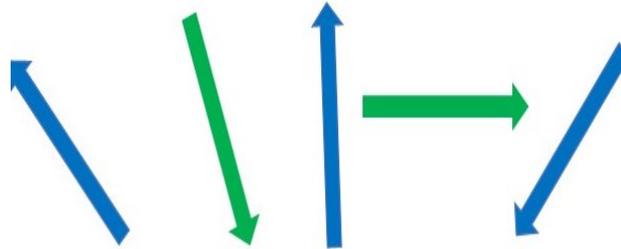
Isso resulta em uma diminuição do valor de magnetização de saturação de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Com o aumento da temperatura, a magnetização de saturação diminui gradualmente e na temperatura de Curie  $T_c$  cai abruptamente para zero. Nessa temperatura, as forças mútuas de acoplamento de spin são completamente destruídas, portanto, acima de  $T_c$ , esses materiais se tornam paramagnéticos, o mesmo efeito é observado em materiais antiferromagnéticos (HOLANDA et al., 2020).

### 3.3.2 Diamagnetismo

Este tipo de fase magnética, possui uma “resposta fraca” para os estímulos magnéticos, sendo este, ainda, caracterizado susceptibilidade negativa, explicada pela lei de Lenz. Tal característica é universal, ou seja, está presente em todos os materiais que conhecemos e, para

que a lei de Lenz seja obedecida, o momento angular dos átomos precisa ser  $n$ , conforme mostrado na Figura 3 no qual observamos o sentido dos spins diamagnético.

**Figura 3** - Orientação dos spins diamagnéticos



Fonte: Autoria Própria (2020)

### 3.3.3 Ferromagnetismo

A agulha de uma bússola, em um certo local da terra, sempre aponta para uma dada direção. A agulha é um ímã, como uma barra de ferro imantada. Em 1660, William Gilbert concluiu que a terra era um grande ímã esférico, envolvido por um campo magnético. A agulha da bússola era “atraída” pelo campo, e uma das suas extremidades apontava, aproximadamente, para o polo norte geográfico. Assim, é possível dizer que a ponta da agulha que aponta para o norte é o “norte magnético”, ou simplesmente “polo Norte”, identificado pela letra N. A outra extremidade é o “polo Sul”, e é determinada pela letra s (LEITE, 2016).

Polos magnéticos de mesma identificação se repelem, e polos opostos se atraem, como o polo norte magnético da agulha da bússola aponta para o polo norte geográfico, isto quer dizer que este polo, na realidade, é o polo sul da terra. As propriedades magnéticas das espécies químicas (átomos, íons ou moléculas) estão diretamente ligadas com as configurações eletrônicas e decorrem da interação do spin dos elétrons com o campo magnético ao qual está submetido. Nas espécies com elétrons emparelhados, as substâncias são “diamagnéticas” e não se magnetizam sob a ação do campo magnético.

A condição necessária para o “paramagnetismo” (interação com o campo magnético) é a presença de orbitais de elétrons desemparelhados, ou seja, com pelo menos um orbital semipreenchido. Portanto, é de se esperar que todo átomo de número atômico ímpar seja paramagnético (LEITE, 2016).

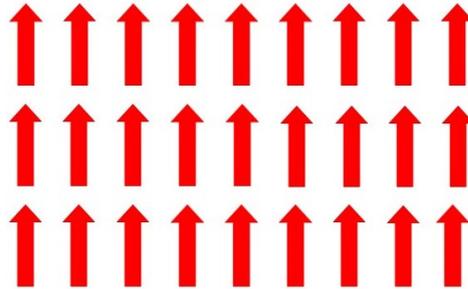
Em um conjunto de átomos paramagnéticos, de acordo com a experiência de Stern-Gerlach, metade dos seus elétrons têm spin  $- \frac{1}{2}$  e a outra metade  $+ \frac{1}{2}$  e essa mistura de átomos se desdobra em dois feixes. Quando o paramagnetismo é muito forte, e, como consequência, os

átomos se mantêm magnetizados mesmo na ausência de campo, diz-se que ocorre “ferromagnetismo”.

Embora grande parte dos elementos químicos sejam paramagnéticos, os compostos formados por estes, não são vistos que muitas vezes se formam cátions isoeletrônicos de gases nobres, ou moléculas que apresentam compartilhamento de elétrons (LEITE, 2016).

Os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos são divididos em porções de volumes chamados de domínios, nesses locais, os momentos de dipolo magnético são perfeitamente alinhados como mostrado na Figura 4. Por outro lado, em domínios diferentes, eles possuem orientações magnéticas diferentes. Essas regiões são divididas por fronteiras, onde os domínios mudam gradualmente. Ao pegar uma amostra não magnetizada desses materiais e submetê-la a um campo magnético externo, ocorrerá a magnetização desses componentes, ou seja, surgirá em seu interior uma densidade de fluxo magnético (LEITE, 2016).

**Figura 4 - Orientação dos spins ferromagnéticos**



Fonte: Autoria Própria (2020)

Em uma amostra desmagnetizada, a magnetização inicialmente é mais lenta, e vai aumentando a sua velocidade de maneira gradativa, até que atinja o ponto de saturação. O aspecto da curva de magnetização está relacionado aos seus domínios. Inicialmente os domínios estão em orientações aleatórias, todavia, à medida que o campo magnético é aumentado, começa a ocorrer um crescimento dos domínios com orientação favorável ao campo aplicado, e uma diminuição das regiões que não são favoráveis ao campo.

Quando está mais próximo do ponto de saturação, acontece uma rotação, e esse domínio único então estará perfeitamente alinhado com o campo magnético externo, é nesse momento que a saturação é atingida. Caso o campo externo seja aumentado além desse ponto, isso não promoverá nenhuma magnetização a mais, pois o domínio único do material está alinhado ao campo.

O aumento dos domínios em orientação favorável ao campo magnético se dá pela movimentação das fronteiras entre os domínios, e existe uma resistência a essa locomoção até

que possa se chegar a um domínio único no material que está sendo submetido a um campo externo. Essa dificuldade de movimentação nas fronteiras está associada com a permeabilidade magnética do material, essa permeabilidade pode ser calculada pela inclinação da reta tangente na curva magnética do material, contudo, ela é reduzida a zero no ponto de saturação. A relação entre a densidade do fluxo magnético e o campo externo não é uma relação linear, e essa variação da permeabilidade magnética depende da impedância à mudança da movimentação das fronteiras entre os domínios para se obter essa magnetização (BLEICHER, L., et al., 2000).

Contudo, existe um atraso entre a densidade de campo magnético e o campo externo quando esse campo é subtraído, ou seja, a densidade de fluxo magnético com a redução do campo ela irá diminuir a uma taxa menor do que a do campo externo. Isto posto, será criada uma densidade de fluxo magnético remanescente, devido ao fato de ainda existirem domínios alinhados de forma favorável ao campo externo. Para conseguir eliminar a densidade de carga remanescente é necessário inverter o sentido do campo magnético, e aumentar a sua intensidade até um campo que levará a densidade de fluxo magnético em uma amostra a zero (SAMPAIO et al., 2000).

Realizando essa operação nos dois eixos, é possível se obter o ciclo de histerese de um material. Essa figura é capaz de fornecer informações importantes sobre o material da amostra, como os valores dos seus campos de saturação, a densidade de fluxo magnético remanescente, o campo coercivo, bem como a área interna a essa figura de histerese tem uma importância grande, pois ela representa a perda de energia magnética por unidade de volume da amostra estudada. Essa energia se manifestará na forma de calor, podendo elevar a temperatura do material.

Essa curva é capaz de relacionar a densidade de fluxo e a sua magnetização, por intermédio, conforme a equação 3.

$$M = (\mu - 1)H \quad (\text{Eq. 3})$$

Com base em suas características, formato e comportamento da curva de histerese, é possível realizar uma classificação dos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos em dois tipos: os materiais moles e os materiais duros. Os materiais do tipo mole, apresentam uma curva de histerese estreita, a sua saturação também é obtida em campos relativamente baixos, ademais, o seu campo coercivo também é pequeno. Esse tipo de material é útil para a aplicação em núcleos de transformadores que submetidos a fluxos magnéticos alternados, ocorrerá uma pequena perda de energia magnética, ou seja, são materiais fáceis de serem desmagnetizados.

Já a magnetização residual, pode ser mensurada pela seguinte média:

$$B_r = \frac{B_r + |B_r -|}{2}, H_c = \frac{H_c + |H_c -|}{2} \quad (\text{Eq. 4})$$

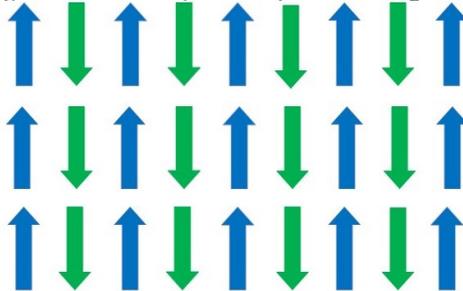
Já para a magnetização de ímãs permanentes, são utilizados materiais do tipo duro, no qual a sua figura de histerese possui uma área grande, além de um campo coercivo considerável e um grande campo remanescente. Outra aplicação desses conceitos é a equação de difusão magnética de Maxwell é resolvida para a condução de cilindros ferromagnéticos para prever a velocidade da onda magnética, o tempo de atraso para a penetração do fluxo e um modelo de campo unificado e linear de histerese. A voltagem é proporcional à amplitude da etapa do campo magnético e diminui de forma exponencial com o passar do tempo, em decorrência da permeabilidade máxima.

### 3.3.4 Ferrimagnetismo

Ferrimagnetismo, é um tipo de magnetismo permanente que ocorre em sólidos em que os campos magnéticos associados a átomos individuais se alinham espontaneamente, alguns paralelos ou na mesma direção, como mostrado na Figura 5, e outros geralmente antiparalelos, ou pareados em direções opostas (HOLANDA et al., 2020).

O comportamento magnético de monocristais de materiais ferrimagnéticos pode ser atribuído ao alinhamento paralelo. O efeito de diluição desses átomos no arranjo antiparalelo mantém a força magnética desses materiais geralmente menor do que a de sólidos puramente ferromagnéticos, como o ferro metálico.

**Figura 5 - Orientação dos spins ferrimagnéticos**



Fonte: Autoria Própria (2020)

Os materiais ferrimagnéticos mais importantes são os óxidos duais compostos de ferro e outro metal, geralmente conhecidos como ferritas. Essas ferritas podem assumir a forma

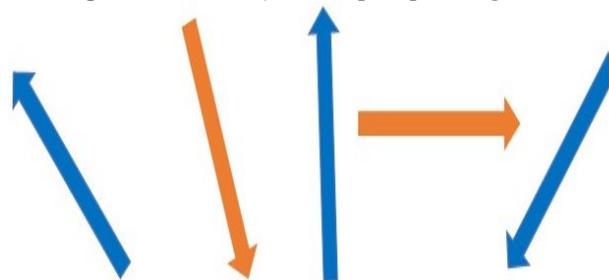
cúbica ou hexagonal. Ferritas são compostos iônicos, e seus íons magnéticos são responsáveis por suas propriedades magnéticas. Os spins, cuja ação no ferrimagnetismo e fenômenos relacionados resultam em momentos magnéticos espontâneos, ocorrem na rede iônica. Apenas a contribuição dos spins é considerada porque a contribuição orbital pode ser negada nas ferritas (HOLANDA et al., 2020).

### 3.3.5 Paramagnetismo

O paramagnetismo assemelha-se ao diamagnetismo em relação ao seu magnetismo, que é considerado fraco, e, seus valores de susceptibilidade podem mudar de acordo com algumas variáveis, como a temperatura.

No caso de não existir um campo magnético para influenciar o magnetismo nestes materiais, a magnetização será nula. Com a aplicação de um campo externo, isso mudará, pois os dipolos serão alinhados na mesma direção do respectivo campo magnético, como mostrado na Figura 6 que ilustra a orientação dos spins paramagnéticos (Ribeiro, 2000).

**Figura 6 - Orientação dos spins paramagnéticos**



Fonte: Autoria Própria (2020)

## 3.4 Difração de Raio X

### 3.4.1 Notas históricas

Na Figura 7 vemos a foto do físico que estudou os Raios X, no experimento realizado em novembro de 1895 em seu laboratório com raios catódicos, ele observou um brilho que persistia mesmo quando o tubo de Crookes estava recoberto com papel preto, observou que o brilho aumentava à medida que ele aproximava o tubo do cartão, e isso se devia a uma radiação que saía da ampola aqui na época era totalmente desconhecida, logo depois desse experimento Roentgen o batizou de raios x. Na Figura 8 é mostrado uma imagem ilustrativa do uso do tubo de Crookes na utilização desse experimento (MARTINS, W.D., 2005).

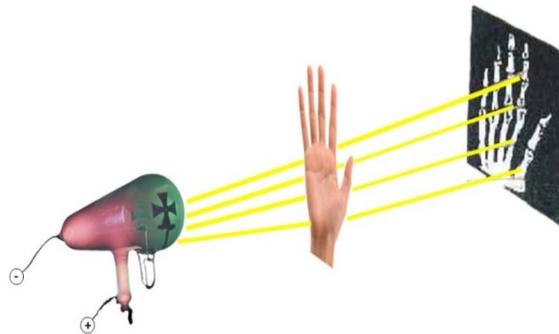
**Figura 7** - Wilhelm Conrad Roentgen, físico que estudou primeiramente os Raios X



Fonte: The Nobel Prize.

A fim de obter uma prova com a realização do seu experimento, ele pediu a mão da sua esposa Anna Bertha, para registrar o primeiro teste de Raios X em humanos, mostrando assim as partes moles e menos densas, como mostrado na Figura 9 (MARTINS, W.D.,2005).

**Figura 8** - Figura ilustrativa do experimento do físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen



Fonte: Autoria Própria (2021)

**Figura 9** - Ossos da mão de sua esposa Bertha com dois anéis no dedo médio

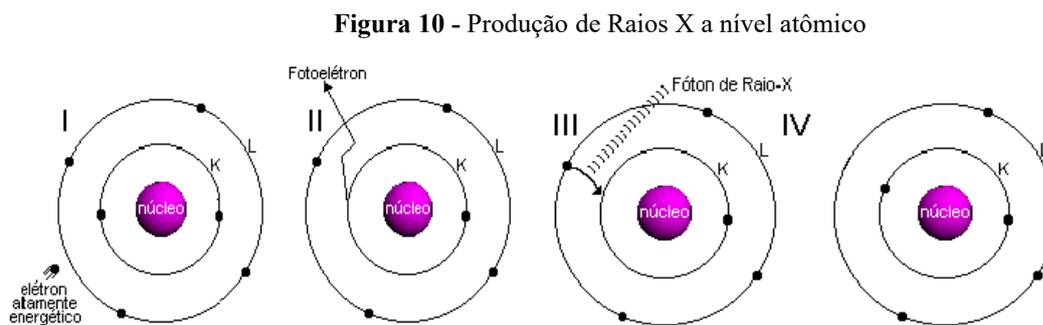


Fonte: The Nobel Prize

Foi assim que Röntgen comprovou o que os Raios X eram capazes já atravessar materiais densos, assim fazendo com o quê mais cientistas estudassem os Raios X, revolucionando a medicina e outras áreas. Essa descoberta lhe rendeu o prêmio Nobel de física anos depois de sua apresentação ao Professor Ludwig Zehnder, do Instituto de Física da Universidade de Freiburg, em 1 de janeiro de 1896, e comprovando assim sua descoberta (MARTINS, W.D,2005).

### 3.4.2 Produção de Raios x

Os Raios X são emitidos quando algum material é exposto a uma quantidade de fótons com alto nível de energia, à medida que esses Raios X são emitidos, surge uma banda larga de radiação contínua, em outras palavras, o espectro é obtido no momento em que elétrons entram em choque com a substância. Neste choque, um elétron com alto nível de energia colide com um ânodo, liberando assim um elétron da camada K, posteriormente, a vacância deste elétron será substituída por um outro de camada mais externa, liberando assim a energia na forma de raios X, na Figura 10 é ilustrado todo o processo de liberação e substituição do elétron por outro da camada externa (BLEICHER, L., et al.,2000).



Fonte: Bleicher, et al. (2000)

Todos os materiais existentes possuem uma característica própria quando são bombardeados por fótons ou partículas com muita energia, pois todos os materiais respondem de uma forma diferente a este estímulo (BLEICHER, L., et al.,2000).

O difratograma é o gráfico obtido quando os materiais são expostos a essa emissão de energia, para cada material diferente o difratograma mudará. A radiação utilizada para construção do gráfico, difratograma, ocorre por meio da aceleração negativa dos elétrons, ou

seja, desaceleração, isso ocorre porque o choque dos elétrons dos átomos do material atingido pela energia tende a desacelerar os elétrons de alta energia.

De acordo com Gurgel (2012), na difração de raios X:

[...] há três tipos de diferentes interações de faixa de energia relevante. Na primeira, os elétrons podem ser liberados a partir de uma diferença de potencial aplicada entre dois eletrodos, internos a um tubo, o qual pode conter gás inerte ou vácuo, este processo é denominado de foto-ionizante. Assim a energia e o momento do elétron são transferidos por conta da entrada de radiação para o estado excitado, a fotoionização recai no grupo de processos de espalhamento inelástico. Um segundo tipo de interação de espalhamento que os feixes de raios X podem sofrer, é o denominado espalhamento Compton, que também é um processo em que a energia é transferida para o elétron, em que neste caso um átomo do material é liberado na forma de um fóton, resultando em uma vacância na camada que o mesmo estava. Finalmente a terceira interação, os raios X podem ser espalhados elasticamente por elétrons, pelo efeito denominado espalhamento Thomson. Neste último processo os elétrons oscilam com uma frequência dipolar, com o mesmo número de oscilações por minutos que a do feixe incidente, tornando-o uma fonte de radiação liberando energia na forma de um fóton de raios.

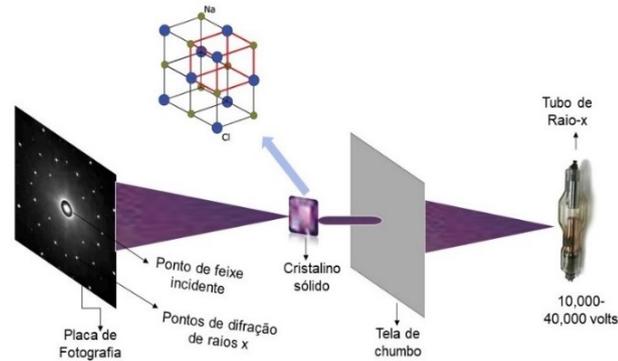
Para a realização de uma análise de Difração de Raio X, o material estudado deverá ser incidido pelo feixe de energia várias vezes em ângulos diferentes, após isso deve-se analisar o espectro gerado pela radiação difratada do material, funciona assim, para átomos isolados de certos materiais, os elétrons são excitados pela energia fornecida, e vibram na mesma frequência de onda da fonte de energia, produzindo uma emissão de Raios X em várias direções, enquanto para objetos mais espaçados e com radiação com frequência igual aos espaçamentos, poderá ocorrer interferências construtivas ou destrutivas (BLEICHER, L., et al.,2000).

Após análise será gerado um espectro, e ao analisar este mesmo espectro, é possível verificar a existência de linhas, algumas estreitas e sobrepostas e outra constante ou contínua, no caso das estreitas e sobrepostas, foram denominadas como comprimento característico de onda, possuindo sua intensidade dependente da corrente elétrica aplicada no Raio X.

### 3.5.1 Método de Von Laue

Max Von Laue, ao estudar as substâncias cristalinas, descobriu que a partir da exposição das mesmas a técnica de raio X, elas emitem grandes difrações em três dimensões diferentes, sendo o difratômetro o aparelho que verifica o comportamento destes raios X e permite a análise dos mesmos, funcionando com auxílio de um goniômetro, uma porta amostra e um detector de radiação, ambos dentro do aparelho. Na Figura 11, vemos a ilustração do experimento Von Laue, na identificação do cloreto de sódio.

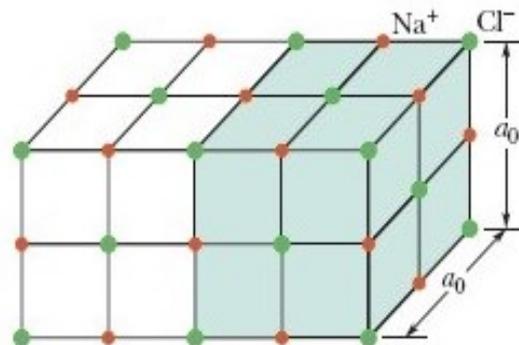
**Figura 11** - Experimento de Laue irradiando um cristal estacionário com um feixe de raios x



Fonte: Autoria Própria (2020)

A ideia do experimento de Laue seria a de identificar o cristalino de cloreto de sódio (NaCl), por meio da difração de raio x e identificar um pequeno conjunto de átomos na amostra analisada, identificada de célula unitária. A figura 12 mostra uma célula unitária de NaCl, que é a menor divisão de uma estrutura cristalina e que repetido tridimensionalmente forma um mineral (HALLIDAY e RESNICK ,2016).

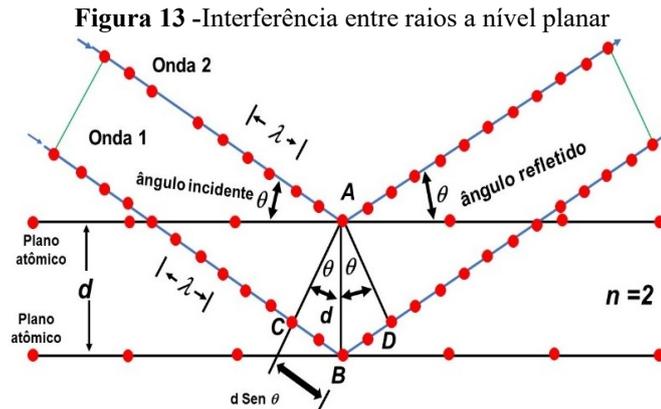
**Figura 12** - Estrutura cubica de NaCl, mostrando os íons de sódio e cloro destacadas



Fonte: HALLIDAY E RESNICK (2016)

### 3.5.2 Lei de Bragg

A lei de Bragg foi introduzida por Sir W.H. Bragg e seu filho, sendo bem útil para medir a dimensão da onda e para detectar os espaçamentos de rede de cristais. Na Figura 13 vemos a aplicação da Lei de Bragg no qual os átomos do plano A e B de uma amostra sólida cristalina, são espalhadas tendo uma distância de separação entre seus planos atômicos.



O ângulo refletido, é igual ao ângulo de incidência. A condição afim de que duas ondas permaneçam em fase após ambas serem refletidas é que o comprimento do caminho  $CBD$  seja um número inteiro de comprimentos de onda. Mas, a partir da geometria,  $CB$  e  $BD$  são iguais entre si e à distância vezes o seno do ângulo refletido, conforme a equação 5, no qual:

$$2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) = n \cdot \lambda \quad (\text{Eq. 5})$$

Em que:

$\lambda$  = comprimento de onda do raio  $x$ ,

$d$  = é o espaçamento das camadas de cristal

$\theta$  = é o ângulo incidente

$n$ = número natural

Os dois feixes com comprimento de onda idêntico e fase se aproximam de um sólido cristalino e são espalhados por dois átomos diferentes dentro dele. O feixe inferior atravessa um comprimento extra de  $2d\text{sen}\theta$ . A interferência construtiva ocorre quando este comprimento é igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação.

O principal objetivo da difração de Bragg é aplicação na construção de instrumentos como o espectrômetro Bragg, que muitas vezes é usado para estudar a estrutura de cristais e moléculas, esta é a principal maneira de fazer medições precisas de energia de Raios X e raios gama de baixa energia, sendo muito importante em pesquisa de nanomateriais.

### 3.6 Fluorescência de Raio X (FRX)

Primeiramente, é importante compreender o que é fluorescência, basicamente, trata-se de um fenômeno em que um determinado material recebe o ultravioleta, e alguns elétrons são

promovidos para níveis de maior energia, e imediatamente eles podem retornar para camadas inferiores, mas não de uma única vez. Esses elétrons retornam passando por um nível intermediário, caso esse nível exista. Esse retorno então ocorre emitindo radiação (SOTOMAYOR et al., 2008).

A Fluorescência de Raio X e a sua análise, faz uso de segmentos de ondas específicos, que são denominados pela ciência de “raios de fluorescência”, esses raios são altamente energéticos, e a sua emissão é feita pela irradiação dos Raios X. A irradiação dessas ondas assim como a sua fluorescência pode ser realizada pelo ar, pois as ondas de Raio X podem ser facilmente transmitidas em uma camada de ar. Por essa análise, a análise de fluorescência pode ser realizada apenas no ar, ou seja, uma câmara de evacuação não é necessária, pois trata-se de um processo de microscopia eletrônica.

Outro ponto importante, é que a irradiação dos Raios X, dificilmente é capaz de danificar as amostras, o que torna o experimento mais eficiente. Portanto, também não é preciso um pré-tratamento dessa amostragem, com processos como fixação, desidratação ou revestimento da amostra por condutores elétricos.

A Fluorescência de Raio X é responsável por fazer uma análise quantitativa e qualitativa dos elementos químicos, ou seja, esse processo é capaz de ponderar quais são os elementos químicos presentes em uma amostra, e em que quantidade os mesmos estão presentes. De maneira geral, as aplicações dessa técnica são várias, na área do meio ambiente, por exemplo, vários estudos podem fazer uso da Fluorescência de Raio X. No agronegócio é possível calcular a bioacumulação dos agrotóxicos nos elementos pela Fluorescência de Raio X, isso acontece porque esses alimentos possuem uma grande quantidade de metais pesados (NASCIMENTO; OLIVEIRA; ANJOS, 2017).

Na indústria, a Fluorescência de Raios X pode ser utilizada para verificar se a quantidade de certo produto tem exatamente a quantidade de elementos que é desejada. Em uma siderúrgica, uma liga metálica pode medir a quantidade dos elementos de forma percentual, ou seja, a fluorescência pode ser utilizada para melhorar a quantificação de componentes de um produto, tornando-o de maior qualidade.

É importante lembrar que os Raios X é uma onda eletromagnética sem massa, sem carga, ionizante e com todas as propriedades de uma onda. Por isso, é muito perigoso ao interagir com a estrutura biológica de uma pessoa. Isto posto, ao trabalhar com esse tipo de radiação, é preciso tomar os devidos cuidados.

O fenômeno começa com um átomo sendo exposto a uma radiação de alta energia, como essa energia é quântica, ela é tão alta, que é capaz de agir com os elétrons que estão mais

próximos do núcleo. Posteriormente, o elétron que está na camada mais interna do núcleo é ionizado – passa para uma camada superior – ao retornar, é liberada energia em forma de Raios X, também conhecido como “Raio X característico”, como os átomos são diferentes, as suas energias internas também são diferentes, pois possuem cargas nucleares efetivas distintas. O Raio X característico é único para cada átomo e também para cada transição eletrônica, é a partir dessa tecnologia que os equipamentos de fluorescência conseguem identificar os elementos de uma amostra (NASCIMENTO; OLIVEIRA; ANJOS, 2017).

### **3.7 Método de Rietveld**

Trabalhar com nanomateriais é algo imprescindível para a ciência moderna, onde é utilizada bastante a técnica de difração de Raios X. Utilizando o método de Rietveld, é possível retirar muito mais informações sobre o FRX. Essa ferramenta faz uso dos dados de Difração de Raio X, para extrair de forma mais fácil, dados sobre esses materiais que seriam mais complexas de serem extraídas de forma manual. De maneira análoga, também é possível obter um maior grau de precisão na análise de padrões como um todo, com o auxílio de outras ferramentas que podem ser inseridas nesse modelo (CORDEIRO; MASUERO; DALMOLIN, 2014).

Esse método é fundamental para o estudo da difração de Raios X, através de uma amostra e uma fonte de raios, e o detector dessas ondas. O experimento segue basicamente dessa fonte de ondas e a sua detecção. Primeiramente, esses raios incidem sobre a amostra que está sendo estudada com um certo ângulo, esse feixe de Raios X, posteriormente, sobre difração, e é espalhado por esse detector, com o dobro do ângulo inicial.

O método Rietveld é amplamente utilizado para a quantificação de minerais, como os feitos de argila e outros componentes. Esses valores são simulados por parâmetros cristalográficos calibrados. Ademais, o método faz uso de informações estruturais detalhadas sobre minerais de argila que podem ser obtidas por intermédio dessa quantificação. Teoricamente, o método Rietveld se distingue das outras técnicas de análise de minerais devia à quantificação desses elementos que é utilizada pela difração dos Raios X nesse refinamento. Posteriormente, o detector faz a contagem de cada fóton de difração, criando um gráfico de padrão de difração do material que está sendo estudado, com o eixo horizontal mensurando o ângulo em graus, e o vertical a Intensidade ou frequência (CORDEIRO; MASUERO; DALMOLIN, 2014).

Cada pico de difração apresentado pelo gráfico, irá significar a difração do feixe de Raio X por um conjunto de planos cristalinos específicos. Esses padrões funcionam como uma

espécie de expressão digital de cada mineral, e, conseqüentemente, é possível extrair informações sobre o cristal, como a distribuição dos átomos no espaço. Outras características que podem ser retiradas através desse método é o tamanho e a microscopia desses cristais. Essa técnica pode ser explorada em diversas áreas de conhecimento, tanto na engenharia, quanto na física, química e biologia.

O padrão de difração, de maneira geral, serve para realizar a identificação de materiais cristalinos, através da intensidade dos picos, e a posição que esses picos aparecem ao longo do ângulo do experimento.

Através da lei de Bragg, é possível obter a distância entre um plano cristalino e outro, utilizando a difração de Raios X. Na área de nanotecnologia, por exemplo, essa análise é realizada para trocar átomos entre diferentes materiais em sua estrutura cristalina, como propriedades que sejam interessantes para o que está sendo experimentado.

Como já mencionado, também é possível obter o tamanho das partículas pela difração de Raios X, para isso, é utilizada a fórmula de Scherrer, sendo preciso conhecer o valor do comprimento de onda e o ângulo do feixe incidente, conforme a equação 6, no qual:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 6})$$

Outra vantagem desse método é a separação e a quantificação das fases cristalinas, através da análise da fração em massa dos elementos presentes no composto estudado. Esse tipo de cálculo é muito facilitado por meio do método de Rietveld, pois essa quantificação de forma manual levaria muito trabalho experimental.

O método foi criado pelo cientista Hugo Rietveld (1932-2016) na década de 60, com o uso de computadores para o refinamento dos dados de difração de nêutrons e Raios X, pois a sobreposição de picos torna muito difícil a aplicação da lei de Bragg, por exemplo.

A principal característica desse processo, é a realização do refinamento através do ajuste do padrão como um todo, utilizando o método dos mínimos quadrados, conforme a equação 7:

$$S_y = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - y_{ci})^2}{y_i} \quad (\text{Eq. 7})$$

É necessário destacar que  $y_i$  é a intensidade observada na  $i$ -ésima interação e  $y_{ci}$  é a intensidade calculada na  $i$ -ésima interação. Esse método também é conhecido como Full

Profile Refinement Method, pois são utilizados todos os picos e perfis observados nos eixos do gráfico gerado.

O refinamento Rietveld minimiza a soma das diferenças ponderadas e quadradas entre as observadas e o que foi calculado em cada ponto. Esse processo de diminuição é realizado por intermédio do método algébrico dos mínimos quadrados (regressão linear). A equação 8 representa o método de Rietveld:

$$R = \sum_i w_i |y_i(\text{observado}) - y_i(\text{calculado})|^2 \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde as duas variáveis em y são as intensidades ou frequências observadas e calculadas em um ponto i.  $W_i$  é o peso atribuído para cada intensidade. É válido ressaltar, que a intensidade calculada em cada ponto pode ser quantificada pela soma das contribuições e todas as reflexões de Bragg, que são determinadas pela seguinte equação:

$$y_{i(\text{Calculada})} = S \sum_k p_k L_k |F_k| G(\Delta\theta_{ik}) P_k + y_i(\text{bkg}) \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde S é uma fase específica do fator de escala,  $p_k$  é um componente de multiplicidade,  $L_k$  é o fator de polarização para o k-ésimo, e  $F_k$  o fator de estrutura para uma reflexão em fase particular. O  $\Delta\theta_{ik}$  é a função do perfil de reflexão, onde o ângulo de Bragg está associado ao fenômeno de reflexão. Esses parâmetros podem ser ajustados por meio de programas para a obtenção de maiores detalhes e resultados, para realizar estudos sobre a estrutura de um mineral.

Em diversos minerais, a sua análise quantitativa pode ser realizada pela sua comparação com compostos teóricos, em amostragem prática. O método Rietveld foi inicialmente criado com a finalidade de refinar dados de difração na análise de estruturas cristalinas. A análise quantitativa com base no FRX é uma consequência natural desse método, em que o fator de escala de refinamento (S) para cada fase está relacionado à quantidade da composição presente em uma amostragem. A ferramenta foi utilizada pela primeira vez por Taylor para a quantificação de minerais feitos de argila.

É importante ressaltar que a maioria dos minerais têm características próprias, tais como diversas estruturas, orientações espaciais e diferente composições químicas, e tais qualificações devem ser consideradas antes da análise de cada mineral pelo método de Rietveld. Devido à presença de estruturas complexas, é difícil utilizar um modelo de estrutura ideal para minerais para ajustá-los a resultados reais. Por isso, vários modelos embasados no método de Rietveld foram desenvolvidos.

### 3.8 Determinação do tamanho da partícula por intermédio do programa DBWS

O programa DBWS, cuja versão mais recente é 9807<sup>a</sup>, uma versão atualizada do DBWS-9411, é escrito em Fortran e pode realizar refinamentos Rietveld usando dados digitalizados (de um difratômetro de nêutrons ou Raios X) armazenados em um texto. Também requer um arquivo de controle de entrada (ICF), construído pelo usuário, que armazena informações sobre o material e o programa execução. A CIF é um texto que contém informações cristalográficas sobre o material e as configurações do programa em linhas e colunas (LEITE, 2012).

Ainda segundo Leite (2012), que aplicou o programa para análise de refinamento, dado o tamanho do documento de entrada necessário para DBWS, compilá-lo pode ser confuso, difícil e demorado. A maioria dos usuários edita novos ICFs abrindo os arquivos usados anteriormente em um editor de texto não formatado e então substituindo os valores antigos por novos.

Editando estes arquivos manualmente pode ser confuso porque o usuário precisa saber a colocação de cada parâmetro na CIF. Além disso, pequenos erros em o formato do ICF podem causar problemas durante a execução do programa. As fórmulas a seguir são necessárias para demonstrar, de forma abrangente, quais são os métodos que envolvem o processo para detecção do tamanho de partículas, que é embasado em um software, denominado DBWS, esse processo faz parte do método Rietveld (CARVALHO, 2008).

A parte quantitativa da largura à meia altura (FWHM) da amostra foi calculada por intermédio do software, o que possibilita uma maior eficiência do que a análise de dados. O programa possibilita o cálculo, por intermédio de um relatório final, que é obtido ao final da análise dos dados, realizada de forma automática pelo programa. Todavia, uma limitação dessa metodologia é que a largura à meia altura da amostra padrão, pois, o relatório final do DBWS só calcula o FWHM da amostra padrão, ou seja, esse parâmetro para a amostra de detecção precisará ser calculado (CARVALHO, 2008).

Para conseguir êxito, é necessário a aplicação da seguinte equação 10, que possibilita o cálculo da meia altura para a amostra de investigação:

$$\beta = \text{FWHM} = \sqrt{U \cdot \text{Tan}^2 \theta + V \cdot \text{Tan} \theta + W} \quad (\text{Eq. 10})$$

É importante destacar que os valores de U, V e W, são obtidos por intermédio da amostra padrão, e são conhecidos como valores refinados e para obter melhores resultados, é necessária a realização da correção do feixe incidente para a amostra calculada (CARVALHO, 2008).

Para tanto, é necessário aplicar a equação 11:

$$\beta = \sqrt{\beta_e^2 - \beta_p^2} \quad (\text{Eq. 11})$$

Ou seja, a sequência de cálculo deverá seguir primeiro o perfil a ser investigado (e) e amostra padrão (p). Posteriormente, será necessário determinar o valor de FWHM, que está representada na equação 11 e finalmente o cálculo do tamanho da partícula deve ser aplicado por intermédio da fórmula de Scherrer, conforme a equação 6:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 6})$$

Os passos acima representam o esquema para a determinação do tamanho da partícula, por meio do programa apresentado, baseado no método Rietveld. A determinação do erro no experimento oriundo do tamanho da partícula. A parte quantitativa referente ao erro do tamanho da partícula, relacionado com qualquer unidade X, é proporcional a seguinte equação:

$$\frac{\delta X}{X} \quad (\text{Eq. 12})$$

O método mais simples para conseguir determinar esse erro é recorrendo às propriedades logarítmicas. Na matemática, esse recurso é utilizado para calcular números muito pequenos, o que é coerente ao tamanho de uma partícula, portanto, o resultado do tamanho apresentado, em conjunto à escala logarítmica é determinado pela seguinte equação:

$$\delta(\ln D) = \delta\left(\frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}\right) = [\delta \ln(k\lambda) - \ln(\beta) - \ln(\cos \theta)] \quad (\text{Eq. 13})$$

Desenvolvendo a equação, se obtém:

$$\delta(\ln D) = \delta[\ln(k\lambda)] - \delta[\ln \beta] - [\ln \cos \theta] \quad (\text{Eq. 14})$$

De acordo com Carvalho (2008), é preciso então considerar que o valor de beta (erro), será sempre maior do que zero, além disso, o logaritmo neperiano do produto entre o lambda e o k será sempre constante. Por essa análise, é possível chegar à relação algébrica que segue:

$$\delta[\ln(k\lambda) = 0] \quad (\text{Eq. 15})$$

logo teremos

$$\frac{\delta D}{D} = \frac{\delta \beta}{\beta} + \tan \theta \cdot \delta \theta \quad (\text{Eq. 16})$$

Agora, como se possui o valor de  $\frac{\delta \beta}{\beta}$ , será possível chegar em outra relação, com a utilização da equação de convergência do feixe, que foi abordada na equação 16:

$$\beta = \sqrt{\beta_e^2 - \beta_p^2} \quad (\text{Eq. 17})$$

com

$$\delta(\ln \beta) = \delta \left( \ln \sqrt{\beta_e^2 - \beta_p^2} \right) \quad (\text{Eq. 18})$$

Agora, é preciso considerar que os erros são idênticos para ambos os valores acima, portanto, é possível realizar a seguinte substituição algébrica:

$$\frac{\delta \beta}{\beta} = \frac{\delta \beta (\beta_e - \beta_p)}{\beta_e^2 - \beta_p^2} \quad (\text{Eq. 19})$$

Finalmente, é possível chegar à seguinte relação:

$$\frac{\delta D}{D} = \frac{\delta \beta}{\beta_e - \beta_p} + \tan(\theta) \cdot \delta \theta \quad (\text{Eq. 20})$$

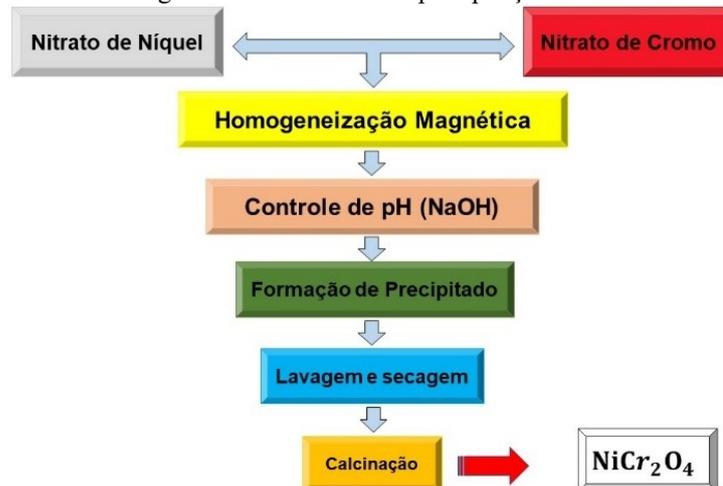
## 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 Síntese de nanopartículas pelo método de co-precipitação

O método utilizado na preparação das amostras, foi por meio da co-precipitação, que tem como principal objetivo separar uma substancia solida do liquido durante a formação do precipitado. Sendo assim, as soluções homogêneas que possui cátions na mistura, irá se condicionar de modo que as mesmas precipitem juntas. A co-precipitação é uma das técnicas mais baratas, pois os materiais são de fácil a acesso na sua preparação das amostras. Sendo assim trabalhado dois metais de transição, o níquel e cromo, tendo também trabalhado uma solução base forte que é o caso do hidróxido de sódio.

A figura 14 mostra o fluxograma de todo o processo utilizado na obtenção da cromita de níquel, desde a preparação até a calcinação, obtendo assim o produto final desejado, para o procedimento das análises, que serão realizadas para identificação da amostra.

Figura 14 - Fluxograma do método de co-precipitação da Cromita de Níquel



Fonte: Autoria Própria (2019)

#### 4.1.1 Preparação das amostras

A preparação da amostra de cromita de níquel foi realizado cálculos estequiométricos, para o fim de determinar a quantidade de reagentes. Neste processo foi utilizado, uma balança de alta precisão, concretizando assim na pesagem 0,7496g de nitrato de níquel, 1,7826g de cromo e 0,803g de hidróxido de sódio (NaOH), para pesagem dos reagentes, foi utilizado uma balança analítica, para melhor precisão. Tanto o nitrato de níquel, quanto o de cromo, foram adicionados em um único béquer (50 mL), um o auxílio de barquinhos de papel de alumínio,

logo depois foi adicionado água destilada nos dois reagentes, até que obtivesse 20 mL na marcação do béquer que continha as duas soluções.

Logo após, foi feito o próximo procedimento, fez-se a preparação da segunda solução, que era a do hidróxido de sódio que foi levado com auxílio de um barquinho de alumínio para um béquer (50 mL) e foi preenchido a solução com água destilada, até completar 50 mL, assim obtendo a solução que seria usado na titulação com o fim de obter o produto final.

Para que as soluções ficassem homogênea, foi utilizado uma barra magnética, que foi introduzido um em cada béquer que continha as soluções e logo em seguida os béqueres foram colocados no agitador conforme ilustrado na Figura 15, para que a barra magnética cumprisse sua função, que era a de homogeneização da solução. As soluções de nitrato de cromo, níquel e a solução de hidróxido de sódio foram homogeneizados por 1 minuto no agitador magnético, para que fosse passado para a próxima fase.

**Figura 15** - Agitador magnético usado para a homogeneização das soluções



Fonte: Autoria Própria (2019)

Na próxima fase com o auxílio de uma pipeta que possuía hidróxido de sódio (NaOH), foi inserido no béquer com o intervalo de 2mL, na solução que possuía Níquel (Ni) e Cromo (Cr), sempre mantendo-as em constante agitação. No momento que se adicionava 2 mL da solução, aguardava-se 30 segundos para a homogeneização, em seguida usava uma fita pHmétrica, como mostrado na Figura 16, para conferência do pH, da solução, sempre mantendo essa sequência até que se obtivesse o pH 13, momento esse que a solução precipitou, conforme ilustrado na tabela 1.

**Figura 16** - Fitas de tornassol e tabela de comparação utilizada para a medição do pH

Fonte: Brasil Escola

**Tabela 1** - pH da solução em função de NaOH adicionado

Número de medições	Quantidade Total de solução de Hidróxido de sódio (NaOH), em mL	pH da solução
1	2	5
2	4	5
3	6	5
4	8	5
5	10	5
6	12	5
7	14	5
8	16	5
9	18	5
10	20	6
11	23	6
12	25	13

Fonte: Autoria Própria (2019)

Na tabela 1 é observado as medidas de pH conforme era adicionado o Hidróxido de sódio o pH, a partir da medição 1 ao 9 o pH se manteve 5 constantemente igual, sem nenhuma alteração, só a partir da medida 09 e 10 que houve uma pequena alteração para 6, e só na medição 12 de que a alteração do pH para 13, sendo assim o valor esperado, pois é a partir desse valor que se é observado a formação do precipitado.

## 4.2 Lavagem e calcinação

### 4.2.1 Lavagem

Depois de ter feito todo o processo de precipitação, a amostra já está pronta para ser feita a sua lavagem. O líquido contido com o precipitado foi colocado em dois tubos de ensaio com quantidades iguais e preenchido com água destilada até completar o volume dos frascos. A solução distribuída nos dois tubos foi levada para centrifuga de bancada, conforme ilustrado

na Figura 17, que é da marca edutec, modelo EEQ9004A-1, na velocidade de centrifugação de 2.000 rotações por minuto (R.P.M), por 60 segundos. Quando completou os 60 segundos, foi retirado os tubos e em seguida foi desfeito do liquido flutuante, restando apenas o precipitado no fundo dos tubos de ensaio e colocado novamente água destilada e agitado para homogeneizar e novamente foi levado para centrifuga. Esse processo de lavagem foi repetido por 4 vezes, até a solução final está completamente lavada e livre da maior parte do rejeito indesejado.

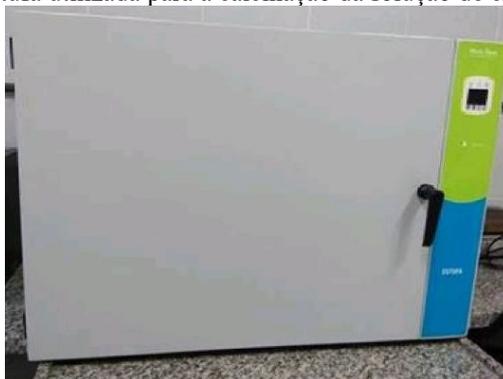
**Figura 17 - Centrifuga de bancada**



Fonte: Aatoria Própria (2019)

Após o processo de lavagem da solução ser finalizada, foi transferido o precipitado para uma placa de Petri com tampa, que logo em seguida foi levada para uma estufa de secagem da marca Nova Ética, como mostrado na Figura 18, na qual o precipitado é aquecido por 20 horas, afim que a amostra fosse secada completamente, eliminando assim o excesso de água, na Figura 19 é mostrado a cromita depois de ter saído da estufa, permanecendo apenas o pó.

**Figura 18 - Estufa utilizada para a calcinação da solução de cromita de níquel**



Fonte: Aatoria Própria (2019)

**Figura 19** - Placa de Petri com a amostra sólida da cromita de níquel



Fonte: Autoria Própria (2019)

Logo após todo esse processo de secagem da cromita de níquel, foi então transferido da placa de Petri para um eppendorf como ilustrado na Figura 20, na qual a amostra fosse levada ao departamento da Universidade Federal do Ceará - UFC, para fazer o processo de calcinação da amostra.

**Figura 20** - Eppendorf contendo a cromita de níquel em pó

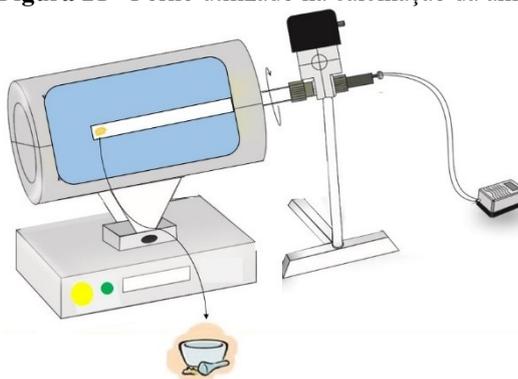


Fonte: Autoria Própria (2019)

#### 4.2.2 Calcinação

A calcinação tem como principal objetivo eliminar impurezas contida na amostra, melhor controle do tamanho das partículas. O forno utilizado era tubular, sendo um forno com sistema giratório acoplado, como mostrado na Figura 21, que pertence ao departamento da Universidade Federal do Ceará – UFC. A calcinação ocorreu por 8 horas em temperatura de 1000 °C em rotação de 20 RPM.

**Figura 21** - Forno utilizado na calcinação da amostra



Fonte: Aatoria Própria (2019)

### 4.3 Caracterização

A cromita sintetizada neste trabalho, foi caracterizado por Difração de Raios X (DRX), em um difratômetro modelo X-Pert PRO MPD da marca Panalytical, possuindo tubo de Cobalto (comprimento de onda=1.788965 Å) e podendo observar em sua geometria feixe paralelo ou monocromático. O difratograma, desenvolvido a partir dos dados obtidos pelo equipamento, foi feito com o auxílio do software Originlab, que foi possível observar as fases cristalinas da amostra, através de comparações usadas por registros da base de dados da Inorganic Crystal Structure Detabase (ICSD).

Na Fluorescência de Raio X, para determinar a porcentagem dos elementos químicos na amostra de cromita de níquel, foi utilizado o equipamento da marca Rigaku, modelo ZSX Mini II, o equipamento possui uma tensão de 40kv e corrente de 1,2 mA, possuindo tubo Paládio (Pd), sendo um equipamento capaz de analisar elementos do flúor ao urânio. Depois da análise realizada, foram obtidos alguns dados de porcentagem da amostra e usado o software Excel para a demonstração dos dados em forma de tabela e gráfico de barras.

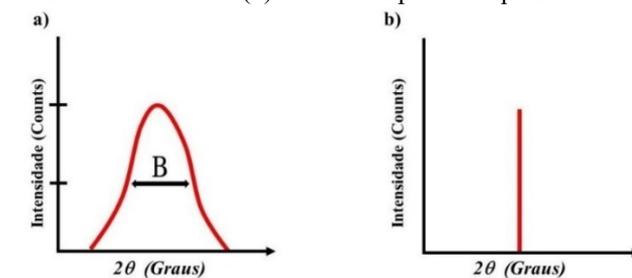
Os dois equipamentos citados acima pertencem a Universidade Federal do Ceará- UFC, sendo bastante importante para identificação da amostra e conclusão final da pesquisa realizada.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Difratomogramas

Na Figura 22 é demonstrado dois casos da reflexão de Bragg, na figura (a) o padrão foi alargado conforme a diminuição do tamanho dos cristalinos, quanto menor o tamanho mais alargado será demonstrado no gráfico, na figura (b), vemos um caso ideal para o esquema de reflexão de Bragg, sendo assim um pico com mais intensidade e não alargado.

**Figura 22** – Efeito de alargamento da reflexão de Bragg (a) Caso Real do padrão de alargamento em razão da diminuição do tamanho dos cristalitos. (b) Caso ideal para o esquema de uma reflexão de Bragg

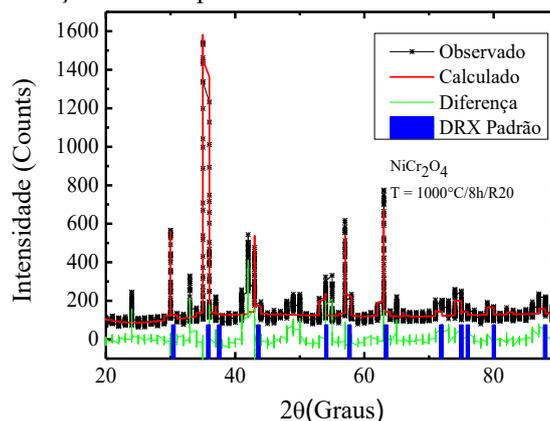


Fonte: Autoria Própria (2021)

### 5.2 Difração de raio x e refinamento de Rietveld

A figura 23 mostra o difratograma da cromita de níquel, produzida pelo método de co-precipitação, vemos que os picos estão indexados de acordo com a literatura, é possível observar a intensidade calculada através do refinamento Rietveld e o padrão de Difração de Raio X da amostra de cromita de níquel, que foi organizado conforme sua ficha cristalográfica da base de dados da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), que foi realizado pelo software GSAS e o programa DBWS.

**Figura 23** - Informações obtidas pelo Difrátômetro de Raio X e Refinamento de Rietveld



Fonte: Autoria Própria (2021)

O difratograma de raio x obtido, foi possível estimar o tamanho médio do cristalito do material estudado, utilizando da largura a meia altura (FWHM) do pico de difração e utilizando-se fórmula de Scherrer. Além do tamanho, o refinamento de Rietveld tornou possível a obtenção de diversas informações estruturais como parâmetros de rede, volume da célula unitária e principalmente os valores da largura a meia altura de cada pico para posterior cálculo do tamanho de partícula como demonstrado nas Tabelas 2,3 e 4, foram determinados através do método de Rietveld, utilizando o programa DBWS com uma interface DBWATools2.3.

**Tabela 2** - Valores das propriedades obtidas da cromita de níquel

Amostra	Estrutura	Tamanho médio da partícula (nm)	Parâmetro (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Calcinação (Temperatura/ tempo/ Frequência de Rotação por minuto)
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cúbica. Fd3mS	51	a=b=c (8.316 = 8.316= 8.316)	575,100	1000°C /8h/R20

Fonte: Aatoria Própria (2021)

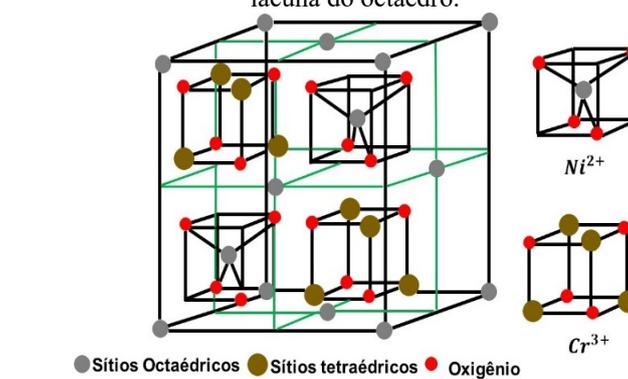
**Tabela 3** - Valores obtidos para a qualidade dos dados obtido pelo refinamento Rietveld

Amostra	Rwp	$\chi^2$
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	19,77%	5.708

Fonte: Aatoria Própria (2021)

Os resultados do refinamento Rietveld, e a aplicação da equação de Scherrer, demonstrou que a cromita de níquel tem parâmetro a=b=c=8,316Å, pertence ao grupo espacial Fd3mS uma estrutura cristalina cubico corpo centrado, como demonstrado na Figura 24, sendo uma imagem ilustrativa de sua estrutura.

**Figura 24-** A estrutura cristalina de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (X= Ni<sup>2+</sup>, Y= Cr<sup>3+</sup>) Ni<sup>2+</sup> no espaço entre tetraedro, Cr<sup>3+</sup> na lacuna do octaedro.



Fonte: Aatoria Própria (2021)

O Rwp da amostra obteve 19,77% sendo o ideal 10%, contendo na amostra uma pequena concentração de uma fase adicional, provavelmente oxido de níquel, além de alguns pequenos

picos colapsando-se, mas nada que tenha interferência nas propriedades estruturais e magnéticas do material.

**Tabela 4** - Valores da largura a meia altura de cada pico

Plano	2theta	theta	betha exp	betha ins	betha	cos	tam angst	tam (nm)
220	30,486	0,266	0,606	0,130686862	0,3282	0,96482	4,863355	49
311	35,897	0,313	0,66	0,125257222	0,3222	0,951335	5,02414	50
440	63,314	0,553	0,749	0,102986079	0,3335	0,851207	5,424874	54

Fonte: Autoria Própria (2021)

Utilizamos uma tabela Excel para facilitar nossos cálculos de tamanhos de partículas, a partir da equação 21, e escolhemos os 3 picos mais intensos do difratograma da Figura 23, na equação abaixo foi feito a média aritmética, para a obtenção do tamanho médio da partícula, conforme os dados obtidos na Tabela 4.

$$T_{am} = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{3} \quad (\text{Eq. 21})$$

$$T_{am} = \frac{49 + 50 + 54}{3}$$

$$T_{am} = \frac{153}{3}$$

$$T_{am} = 51_{nm}$$

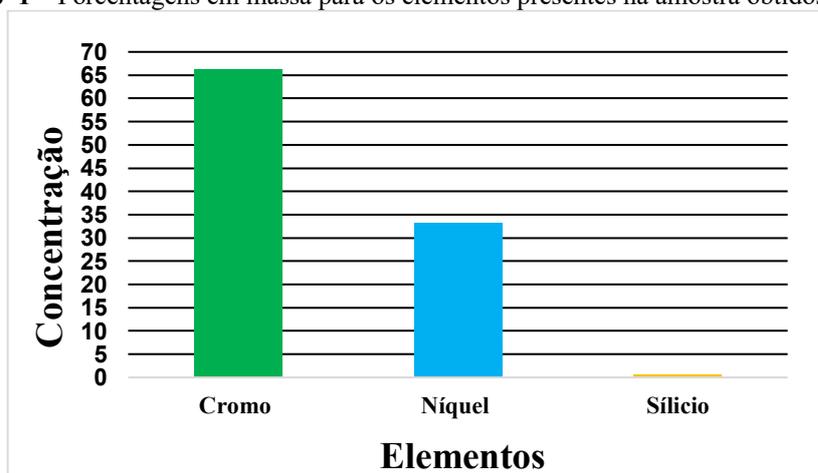
Conforme o resultado da média foi possível observar que o tamanho médio da partícula foi 51 nanômetros (nm), assim pode concluir que a amostra de cromita de níquel é um material nanômetro. A análise de um padrão de difração de pó de Raios X requer que a amostra consiste em muitos cristalitos orientados aleatoriamente (domínios de dispersão coerente) de cada mineral, o que é melhor alcançado garantindo um tamanho de partícula pequeno e consistente na amostra, como resultado do esmagamento.

Métodos para quantificação do tamanho de partículas a partir de padrões de difração de Raios X desenvolveram-se a partir de técnicas complicadas que requerem separação ou isolamento de fases individuais e construção de curvas de calibração em métodos amplamente baseados em computador que requerem apenas um ou dois padrões de difração a serem coletados para cada amostra multifásica. Métodos de cálculo normativo, com base em composições minerais assumidas e dados de química em massa, também podem ser usados para quantificação do conteúdo em uma amostra (ESTRELA FILHO et al, 2016).

### 5.3 Florescência de Raio X

Foi feita a Fluorescência de Raio X para a confirmação dos elementos presentes na amostra, e para confirmarmos a não existência de contaminação em nosso composto. A análise forneceu as seguintes porcentagens de massa dos elementos presentes na amostra de cromita de níquel, dados esses demonstrado no Gráfico 1, sendo que a amostra possui 66.263% de cromo (Cr), 33,223% de níquel (Ni) e tendo 0,5144 de Silício (Si), um elemento não magnético, que não interferiu nas propriedades estudadas, provavelmente proveniente do tubo usado na calcinação da amostra.

**Gráfico 1** – Porcentagens em massa para os elementos presentes na amostra obtidos por FRX



Fonte: Autoria Própria (2020)

Na Tabela 5, é mostrado a fórmula real obtida da cromita de níquel é muito aproximada a sua fórmula molecular esperada, essa pequena imprecisão se deve a pequenas impurezas encontrada na amostra. Mas essa pequena impureza não interferiu em quase nada, pois os dois elementos químicos (níquel e cromo), junto formaram 99,486% e a impureza apenas 0,514%, assim aplicando a regra do arredondamento, teremos uma amostra totalmente pura.

**Tabela 5** - Resultado da fórmula real da cromita obtida através dos resultados da Fluorescência de Raio X

Amostra	Elemento Ni em Mols	Elemento Cr em Mols	Fórmula Real
$\text{NiCr}_2\text{O}_4$	1,06	1,91	$\text{Ni}_{1,06}\text{Cr}_{1,91}\text{O}_4$

Fonte: Autoria Própria (2021)

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 6.1 Conclusões

Com a utilização do método de coprecipitação, foi possível sintetizar a cromita de níquel, sendo possível realizar a sua caracterização estrutural, os materiais foram caracterizados em detalhes por difração de raios-X, refinamento de Rietveld e fluorescência de raio x. A pesquisa, demonstrou a importância da utilização de softwares como Excel, GSAS, OriginLab 8.5, e o Programa DBWS com o objetivo de identificar e estabelecer a concentração, parâmetro, volume e tamanho da partícula.

Este trabalho mostrou que é possível trabalhar com a produção de nanomateriais, mesmo em um campus da universidade não possuindo equipamentos e instrumentos necessário para uma análise avançada, sendo possível apenas sintetizar a amostra, este trabalho é o segundo trabalho com a temática (produção de nanomateriais), desenvolvida na Universidade Federal do Maranhão – UFMA, campus de São Bernardo do Maranhão, pelo grupo de Pesquisa e Ensino em Física (GPEF). A etapa de caracterização foi realizada na Universidade Federal do Ceará – UFC na qual possuía os equipamentos X-Pert PRO MPD da marca Panalytical, equipamento da marca Rigaku, modelo ZSX Mini II e o forno com sistema rotativo acoplado usado na calcinação da amostra.

A partir da análise do refinamento de Rietveld foi obtido bons ajustes e concluir que a amostra de cromita de níquel ( $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ), apresentou resultados estruturais condizentes com a literatura, grupo espacial  $Fd\bar{3}mS$ , estrutura cúbica centrada, parâmetro  $a=b=c=8,316\text{Å}$ , volume da célula  $575,1\text{Å}^3$ . O cálculo realizado pela equação de Scherrer, foi possível observar o tamanho médio da partícula de  $51\text{ nm}$ , que segundo a literatura, afirma que uma amostra só é considerada nanométrica quando a partícula está entre  $1$  e  $100$  nanômetro (nm).

A fluorescência de Raio x, foi muito importante na obtenção do resultado da concentração de elementos na amostra sendo, que a amostra obteve  $99,486\%$  de Cromo de níquel e de impureza apenas  $0,514\%$  no qual essa concentração e uma fase adicional, provavelmente óxido de Níquel, proveniente do tubo no qual a amostra foi calcinada.

A cromita de Níquel é um material muito promissor na indústria, sendo que o níquel-cromo é excelente em resistência à oxidação e corrosão em alta temperatura tendo boa resistência ao desgaste, sendo bastante importante em equipamentos e em diversos setores, atraindo assim a atenção de pesquisadores para mais estudos sobre o mesmo.

Esse trabalho foi muito importante, pois irá contribuir para futuros trabalhos do gênero de nanomateriais, e demonstra a capacidade do grupo de pesquisa na produção das nanopartículas, sendo essa a segunda monografia produzida por integrantes do Grupo de Pesquisa e Ensino – GPEF, da Universidade Federal do Maranhão, Campus São Bernardo- MA.

## 6.2 Perspectivas

As perspectivas futuras citadas terão como objetivo a continuidade da pesquisa e alguns métodos que não foi possível fazer devido a indisponibilidade do equipamento, com isso podemos citar as seguintes propostas futuras:

Produzir a cromita de níquel com outras técnicas de sínteses como Sol-gel, co-precipitação com adição de quitosana entre outras.

Utilizar o aparelho PPMS (Physical Property Measurement System) para realizar medidas de resistividade, magnetização variando a frequência, para melhor caracterização da amostra.

Coletar imagens utilizando medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o objetivo de estudar a morfologia da cromita e confrontar com o tamanho de partículas obtidos pelo RR.

Fazer medidas elétricas da cromita, com objetivo de observar sua condutividade e se ela seria ideal para a implementação em baterias.

Utilizando as outras cromitas produzidas no GPEF, com objetivo de implementar em matérias para melhorar a resistências de matérias usados no dia a dia.

Utilizar outras técnicas, para melhorar o tamanho das partículas e atualizar a pesquisa conforme aparecendo novos estudos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZAROFF, L. V; BUERGUER, M. J. **The Powder Method in x-Ray Crystallography**. New York; Toronto; London: Mc-Graw-Hill, 1958.

BAKAR, S.A.;et al. **Comportamento estrutural e paramagnético de nanopartículas de espinélio NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas pelo método de tratamento térmico: Efeito da temperatura de calcinação**, V. 192, agosto de 2014, p. 15-19

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109814001859>.

Acesso: 17 de novembro de 2020

BLEICHER, L., et al. **Introdução à Difração de Raios-X em Cristais**, setembro 2000, p.01-17 Disponível em:

<http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf> . Acesso: 7 de janeiro de 2021

CARVALHO, Werson Magno de. **Estudo da moagem de alta energia e sinterização de pós compósitos W-Cu**. 2008. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

CARVALHO, R.C.P. **Propriedades magnéticas e termodinâmicas de uma cadeia dupla formada por spins híbridos**, 2016. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós- Graduação em Física, Universidade Federal de Alagoas

COHEN, M. **Os Materiais em Nosso Cotidiano**. Cambridg,Massachusetts,1979, Disponível em: <http://pgmat.br.tripod.com/materiais.htm>

Acesso: 02 de março de 2020.

CORDEIRO, Luciana de Nazaré Pinheiro; MASUERO, Ângela Borges; DAL MOLIN, Denise Carpena Coitinho. **Análise do potencial pozolânico da cinza de casca de arroz (CCA) através da técnica de Refinamento de Rietveld**. Matéria (Rio J.), Rio de Janeiro, v. 19, n. 2, p. 150-158, jun. 2014.

Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1517-70762014000200009>. Acesso:28 de agosto de 2020

COUTO, G. G, **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono**, Dissertação, (Mestrado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2006

CULLITY, B. D. **Elements X-Ray diffraction**. 2. ed. Notre Dame: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2. ed. New Jersey: IEEE Press, 2009.

ERSCHING, K., **Produção de Nanomateriais Semicondutores e Caracterização de suas Propriedades Estruturais, Térmicas e Ópticas**, 2009, Dissertação (Mestrado em Física), Pós Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina

Disponível: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/106662/264457.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Acesso: 25 de abril de 2020

ESTRELA FILHO, Otoniel Anacleto et al. **Influência do tratamento térmico nas propriedades estruturais e microestruturais de ferrita de níquel obtidas por métodos de combustão**. 2016

GARCIA, Rafael Reimbrecht. **Síntese e caracterização estrutural do supercondutor Y3Ba5Cu8O18: difração de raios X e método Rietveld**. 2017. Dissertação de Mestrado.

GURGEL, T. T. **Preparação e Caracterização de partículas Magnéticas dos Sistemas Mm-xZnxCr204 e Cul-xNixCr204**. 2012. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão

GURGEL, T. T. **Caracterização estrutural e magnética de cromitas produzidas pelo método de co-precipitação**. 2016. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2016.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física: Eletromagnetismo**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. Tradução: Ronaldo Sérgio de Bias.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física: Óptica e Física Moderna**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. Tradução: Ronaldo Sérgio de Bias.

HOLANDA, L. M. et al. **Comportamento magnético de materiais por meio da mecânica estatística**. Rev. Bras. Ensino Fís., São Paulo, v. 42, e20190196, 2020.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1806-9126-rbef-2019-0196>. Acesso: 26 de dezembro de 2020.

LEITE, Wellington Claiton. **Qualidade do refinamento do Método de Rietveld em Amostras de solo**. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Pós-graduação em ciências. Ponta Grossa, 2012.

LEITE, R. C. **Propriedades magnéticas de memória e envelhecimento, Exchange bias e treinamento de nanopartículas do tipo core-shell em regime de interações dipolares fracas e fortes**. Tese de doutorado. Brasília, 2016.

MARTINS, W. D., **Wilhelm Conrad Roentgen e a Descoberta dos Raios-X**, Rev. de Clín. Pesq. Odontol., v.1, n.3, jan./mar. 2005

Disponível em:

<https://periodicos.pucpr.br/index.php/oralresearch/article/viewFile/22893/21995>

Acesso: 10 de abril de 2020

NAPOLITANO, Hamilton & Camargo, Ademir & Mascarenhas, Yvonne & Vencato, Ivo & Lariucci, Carlito. (2007). **Análise da difração dos Raios X**. Revista Processos Químicos. 01. 35. 10.19142/RPQ.vol1.01.p35-45.2007.

NASCIMENTO-DIAS, Bruno L. do; OLIVEIRA, Davi F.; ANJOS, Marcelino J. dos. **A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X.** *Rev. Bras. Ensino Fís.*, São Paulo, v. 39, n. 4, e4308, 2017.

Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1806-9126-rbef-2017-0089>. Acesso: 03 de fevereiro de 2019.

ROCHA, J. C. **Determinação Sequencial de Cr (III) e de Cr (VI), por injeção em fluxo contínuo.** Dissertação de Mestrado da Universidade de Campinas Instituto de Química, 1983.

Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/250581>

Acesso: 05 de janeiro de 2020

SAMPAIO L. C., Garcia F., Cernicchiaro G. R. C., Takeuchi A. Y., 2000, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 22, 406.

SAMPAIO, J. A; ANDRADE. M. C. de; PAIVA, P.R.P. **Cromita.** Rochas e Minerais, ed., Cetem, 2008. Disponível em:

<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1052/1/16.CROMITA.pdf>

Acesso: 05 de janeiro de 2020

SANTOS, Carla O.P. **Aplicações do Método Rietveld.** Instituto de química. Unesp.

SANTOS, M. A. S. "**Materiais paramagnéticos, diamagnéticos e ferromagnéticos**"; Brasil Escola.

Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/fisica/materiais-paramagneticos-diamagneticos-ferromagneticos.htm>. Acesso: 26 de julho de 2020

SOUZA, Líria Alves de. "**Indicadores de pH**"; Brasil Escola.

Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/indicadores-ph.htm>. Acesso em 29 de janeiro de 2020.

SOTOMAYOR, Maria D. P. T. et al. **Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas.** *Quím. Nova*, São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1755-1774, 2008.

Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000700031>. Acesso: 18 de agosto de 2019.

The Nobel Prize, **Wilhelm Conrad Röntgen - Fatos**, Nobel Media AB 2021.

Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1901/rontgen/facts/>. Acesso: Sáb. 20 de março de 2021

ZARBIN, A. J., & Oliveira, M. M., **Nanoestruturas de carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis?** *QUIMICA NOVA*, 36, pp. 1533-1539.

Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/qn/v36n10/09.pdf>

Acesso em 03 de Março de 2020

